

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 274**

51 Int. Cl.:

C08L 3/00 (2006.01)

C08L 33/06 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08841590 .6**

96 Fecha de presentación: **22.10.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2203511**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2010**

54 Título: **Material polimérico y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:
22.10.2007 DE 102007050769

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.05.2012

73 Titular/es:
**BIOTEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN
GMBH & CO. KG
WERNER-HEISENBERG-STRASSE 32
46446 EMMERICH, DE**

72 Inventor/es:
**SCHMIDT, Harald;
HESS, Christoph;
MATHAR, Johannes y
HACKFORT, Ralf**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 380 274 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material polimérico y procedimiento para su preparación

La invención se refiere a un material polimérico que contiene almidón, a un procedimiento para su preparación así como a piezas de moldeo, láminas y/o fibras producidas a partir del material.

5 Los combinados poliméricos basados en almidón, que contienen almidón en combinación con uno o varios polímeros termoplásticos, por ejemplo, poliésteres; son conocidos en general. La preparación y las propiedades de combinados poliméricos que contienen almidón sin plastificante se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0 596 437 B1 y EP 0 917 540 B1.

10 Por norma general, los combinados poliméricos que contienen almidón sin plastificante contienen almidón hasta una proporción de como máximo aproximadamente el 33% en peso con respecto a la composición total del combinado polimérico. Aunque sería deseable un aumento adicional de la parte de almidón por motivos económicos y ecológicos, esto no sería posible sin más, ya que un aumento de la parte de almidón por norma general va asociado a un considerable empeoramiento de las propiedades mecánicas del polímero.

15 Un combinado polimérico termoplástico sin plastificante basado en almidón, que es particularmente adecuado para la extrusión de láminas sopladas, extrusión de láminas planas y para el moldeo por inyección de productos que se pueden degradar biológicamente por completo está disponible en el mercado con el nombre comercial "Bioplast® GF 106/02" de la empresa Biotec GmbH & Co. KG en Emmerich (Alemania).

20 La invención se basa en el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas de los materiales que contienen almidón que se han mencionado al principio así como de los productos producidos a partir de los mismos (por ejemplo, piezas de moldeo, láminas y/o fibras). Particularmente, la invención se basa en el objetivo de proporcionar combinados poliméricos sin plastificante basados en almidón, que presenten el mayor contenido posible de almidón con propiedades mecánicas al mismo tiempo excelentes.

Este objetivo se resuelve de acuerdo con la invención mediante un procedimiento para la preparación de un material polimérico, que está caracterizado por:

- 25 (a) preparación de una mezcla que contiene al menos
- del 1 al 75% en peso de almidón y/o derivado de almidón,
 - del 10 al 85% en peso de poliéster
 - del 0,01 al 7% en peso de un polímero que contiene grupos epóxido;
- (b) homogeneización de la mezcla con suministro de energía térmica y/o mecánica;
- 30 (c) ajuste del contenido de agua de la mezcla, de tal manera que el producto final presente un contenido de agua de menos de aproximadamente el 12% en peso con respecto a la composición total de la mezcla.

En las reivindicaciones dependientes están descritas configuraciones ventajosas de la invención.

35 Una característica esencial del procedimiento de acuerdo con la invención es la adición de un polímero que contiene grupos epóxido. Sorprendentemente se comprobó que la presencia de polímeros que contienen grupos epóxido como aditivo durante la preparación de materiales poliméricos que contienen almidón conduce a una considerable mejora de las propiedades mecánicas del material, particularmente su resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y valores de caída de dardo (dart drop).

40 El material polimérico preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza por propiedades mecánicas excelentes. De esta manera, una lámina producida a partir del material polimérico puede presentar una resistencia a la tracción de acuerdo con DIN 53455 de 5 a 60 N/mm², particularmente de 10 a 40 N/mm² y/o un alargamiento a la rotura de acuerdo con DIN 53455 del 100 al 1000%, particularmente del 200 al 800%.

45 Con el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden preparar además por primera vez combinados poliméricos sin plastificante basados en almidón con un contenido de almidón mayor igual al 34% en peso, presentando las láminas producidas a partir de los combinados poliméricos un alargamiento a la rotura de acuerdo con DIN 53455 de al menos el 300% y/o un valor de caída de dardo de acuerdo con ASTM D-1709 de al menos 10 g/μm.

El procedimiento de acuerdo con la invención prevé que se homogeneice una mezcla que contiene almidón o derivado de almidón, poliéster y polímero que contiene grupos epóxido.

50 La preparación de polímeros termoplásticos que contienen almidón mediante homogeneización de una mezcla de partida que contiene almidón es conocida en general y se realiza habitualmente en una extrusora. Están descritos procedimientos de preparación adecuados para polímeros termoplásticos que contienen almidón, por ejemplo, en los documentos EP 0 596 437 B1 y EP 0 917 540 B1.

El almidón o el derivado de almidón usado en el procedimiento de acuerdo con la invención se selecciona preferentemente entre almidón de patata nativo, almidón de tapioca, almidón de arroz y almidón de maíz.

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención, la mezcla contiene del 5 al 75% en peso, particularmente del 10 al 75% en peso, preferentemente del 15 al 50% en peso, más preferentemente del 25 al 55% en peso, lo más preferentemente del 34 al 51% en peso de almidón y/o derivado de almidón.

El poliéster contenido en la mezcla se selecciona preferentemente entre el grupo constituido por copoliéster alifático-aromático, poliéster alifático, poliéster aromático, PHA, PLA, PHB y PHBV.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención se consideran particularmente (pero no exclusivamente) poliésteres que de acuerdo con EN 13432 se pueden degradar biológicamente y/o presentan una temperatura de transición vítrea (T_g) menor de 0 °C, particularmente menor de -4 °C, más preferentemente menor de -10 °C, aún más preferentemente menor de -20 °C y lo más preferentemente menor de -30 °C. Los poliésteres usados en el procedimiento de acuerdo con la invención además preferentemente son termoplásticos.

De acuerdo con una forma de realización particularmente preferente de la invención se usa como poliéster un poliéster alifático-aromático, un copoliéster, particularmente un copoliéster estadístico basado en al menos ácido adipico. Más preferentemente se trata de un copoliéster o copoliéster estadístico basado en 1,4-butanodiol, ácido adipico y ácido tereftálico o derivado de ácido tereftálico (por ejemplo, tereftalato de dimetilo DMT). Este puede presentar particularmente una temperatura de transición vítrea (T_g) de -25 a -40 °C, particularmente de -30 a -35 °C y/o un intervalo de fusión de 100 a 120 °C, particularmente de 105 a 115 °C.

Son poliésteres adecuados además particularmente los poliésteres alifáticos que se seleccionan entre el grupo constituido por polihidroxivalerato, copolímero de polihidroxibutirato-hidroxivalerato y policaprolactona. Otros poliésteres alifáticos preferentes son los basados en succinato, pudiendo estar seleccionado el poliéster particularmente entre el grupo compuesto por poli(succinato de butileno) (PBS), poli(succinato adipato de butileno) (PBSA) y poli(succinato de etileno) (PES) o mezclas de los mismos.

El contenido de poliéster en la mezcla es preferentemente del 20 al 85% en peso, particularmente del 30 al 80% en peso, más preferentemente del 40 al 80% con respecto a la composición total.

El material polimérico de acuerdo con la invención contiene además un polímero que contiene grupos epóxido, tratándose preferentemente de un copolímero que contiene grupos epóxido. Como polímeros o copolímeros que contienen grupos epóxido se consideran particularmente los que presentan un peso molecular (M_w) de 1.000 a 25.000, particularmente de 3.000 a 10.000.

Preferentemente, en el caso del polímero que contiene grupos epóxido se trata de un polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo. Un polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo adecuado es, por ejemplo, un copolímero de (a) estireno y/o etileno y/o metacrilato de metilo y/o metacrilato y (b) (met)acrilato de glicidilo. Es particularmente adecuado como polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo un copolímero seleccionado entre el grupo constituido por estireno-metacrilato de metilo-metacrilato de glicidilo, etileno-metacrilato-metacrilato de glicidilo y etileno-metacrilato de glicidilo. En el mismo está contenido (met)acrilato de glicidilo preferentemente en una cantidad del 1 al 60% en peso, particularmente del 5 al 55% en peso, más preferentemente del 45 al 52% en peso con respecto a la composición total del polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo.

Como polímeros que contienen grupos epóxido se consideran además copolímeros que contienen grupos epóxido basados en estireno, etileno, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico.

La mezcla contiene preferentemente del 0,01 al 5% en peso, particularmente del 0,05 al 3% en peso, más preferentemente del 0,1 al 2% en peso con respecto a la composición total de polímero que contiene grupos epóxido.

La mezcla puede contener además de los constituyentes principales almidón o derivado de almidón, poliéster y polímero que contiene grupos epóxido además aditivos habituales, tales como, por ejemplo, coadyuvantes de procesamiento, plastificantes, estabilizantes, retardantes de llama y/o cargas.

El procedimiento de acuerdo con la invención prevé que se homogeneice la mezcla. La homogeneización puede realizarse mediante cualquier medida conocida por el experto activo en el campo de la técnica de plásticos. Preferentemente se realiza la homogeneización de la mezcla mediante dispersión, agitación, amasado y/o extrusión. De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención, durante la homogeneización actúan fuerzas de cizalla sobre la mezcla. Están descritos procedimientos de preparación adecuados para polímeros termoplásticos que contienen almidón, que se pueden aplicar de forma análoga también a la preparación del material polimérico de acuerdo con la invención, por ejemplo, en los documentos EP 0 596 437 B1 y EP 0 917 540 B1.

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención se calienta la mezcla durante la homogeneización (por ejemplo, en la extrusora), preferentemente a una temperatura de 90 a 250 °C, particularmente de 130 a 220 °C.

De acuerdo con la invención se prefiere mantener el contenido de agua de la mezcla lo menor posible. Preferentemente se ajusta el contenido de agua de la mezcla a menos del 10% en peso, particularmente menos del 7% en peso, más preferentemente menos del 5% en peso, particularmente menos del 3% en peso, más preferentemente menos del 1,5% en peso y lo más preferentemente menos del 1% en peso con respecto a la composición total.

Preferentemente se realiza el ajuste del contenido del agua mediante secado durante la homogeneización. El procedimiento de secado puede realizarse, por ejemplo, mediante desgasificación de la mezcla o de la masa fundida, de forma apropiada mediante la retirada de vapor de agua durante la extrusión.

De acuerdo con una forma de realización preferente adicional de la invención, el material polimérico preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención posee propiedades termoplásticas. Preferentemente, el material se puede procesar de forma termoplástica.

Con el procedimiento de acuerdo con la invención es posible preparar combinados poliméricos termoplásticos sin plastificante basados en almidón que presentan un contenido de almidón de al menos el 34% en peso y al mismo tiempo poseen propiedades mecánicas excelentes. Sin plastificante quiere decir en este contexto particularmente que los combinados poliméricos no contienen glicerina y/o sorbitol. A partir del material polimérico preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden producir particularmente láminas que presentan un alargamiento a la rotura de acuerdo con DIN 53455 de al menos el 200% y un valor de caída de dardo de acuerdo con ASTM D-1709 de al menos 5 g/μm.

Por tanto, la invención se refiere además a un material polimérico que se puede procesar de forma termoplástica que contiene almidón,

- (a) conteniendo el material polimérico menos del 10% en peso con respecto a la composición total de sustancias de bajo peso molecular,
- (b) ascendiendo la parte de almidón del material polimérico al menos al 34% en peso y
- (c) presentando una lámina producida a partir del material polimérico un alargamiento a la rotura de acuerdo con DIN 53455 de al menos el 200% y un valor de caída de dardo de acuerdo con ASTM D-1709 de al menos 5 g/μm.

El material que contiene almidón de acuerdo con la invención contiene menos de aproximadamente el 10% en peso de sustancias de bajo peso molecular y, por tanto, esencialmente no tiene plastificante. Por sustancias de bajo peso molecular en el sentido de la invención se entienden sustancias con un peso molecular menor de 500 g/mol, particularmente menor de 250 g/mol. Son sustancias de bajo peso molecular en el sentido de la invención particularmente agua, glicerina, sorbitol y/o mezclas de los mismos.

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención, el material polimérico de acuerdo con la invención contiene menos del 7% en peso, particularmente menos del 5% en peso, preferentemente menos del 3% en peso con respecto a la composición total de sustancias de bajo peso molecular. De acuerdo con una forma de realización preferente adicional de la invención, el material polimérico de acuerdo con la invención no contiene glicerina y/o sorbitol.

De acuerdo con una forma de realización preferente adicional de la invención, la parte de almidón del material polimérico asciende al menos al 35% en peso, particularmente al menos al 36% en peso, preferentemente al menos al 37% en peso, más preferentemente al menos al 38% en peso y lo más preferentemente al menos al 39% en peso.

El material polimérico de acuerdo con la invención puede contener como otro constituyente además un poliéster, preferentemente en una cantidad de menos del 70% en peso, particularmente menos del 65% en peso, más preferentemente menos del 60% en peso, lo más preferentemente menos del 55% en peso.

Los materiales poliméricos de acuerdo con la invención son adecuados para los más diversos fines. Particularmente, los materiales son adecuados para la producción de piezas de moldeo, láminas o fibras. La invención se refiere como consecuencia también a piezas de moldeo, láminas o fibras producidas a partir de los materiales de acuerdo con la invención.

A continuación se describe con más detalle la invención mediante ejemplos de realización.

Ejemplo 1

Preparación de material polimérico que contiene almidón modificado con glicidilo

Una mezcla de almidón de patata nativo, copoliéster alifático-aromático y polímero que contiene grupos epóxido en las proporciones de ingredientes que se indican más adelante se introdujo en una extrusora de doble husillo.

Como copoliéster alifático-aromático se usó un copoliéster estadístico basado en 1,4-butanodiol, ácido adípico y ácido tereftálico con una temperatura de transición vítrea (T_g) de -30 a -35 °C y un intervalo de fusión de 105 a 115 °C.

5 Como polímero que contiene grupos epóxido (aditivo glicidilo) se usó un copolímero estadístico basado en estireno-metacrilato de metilo-metacrilato de glicidilo con un peso molecular M_w de aproximadamente 6800 y un peso equivalente de grupos epoxi de 285 g/mol (aditivo A).

10 La mezcla se mezcló en la extrusora en un intervalo de temperaturas de 150 a 190 °C de forma intensiva, desgasificando al mismo tiempo la masa fundida para extraer agua de la mezcla. Se produjo una masa fundida homogénea que se pudo estirar y granular. El contenido de agua de la masa homogeneizada de la forma descrita, que se puede procesar de forma termoplástica se encontraba por debajo del 1% en peso.

15 Mediante la mezcla y homogeneización del almidón con copoliéster alifático-aromático se preparó un combinado bifásico, en el que el almidón configuraba la fase dispersa y el copoliéster alifático-aromático la fase continua. La adición de polímero que contiene grupos epóxido (es decir, polímero que contiene glicidilo) produjo una asociación química intra- e intermolecular de almidón y copoliéster alifático-aromático, que se plasmó de forma significativa sobre las propiedades mecánicas de los combinados termoplásticos preparados.

A partir de los materiales preparados se produjeron láminas con un espesor de aproximadamente 40 μm mediante extrusión de láminas sopladas. Para esto se puso el granulado en una extrusora de un árbol ($L/D = 30$, entrada enfriada, tamiz 250 μm), se fundió con de 165 a 190 °C, se sopló a través de una boquilla anular (mono, hendidura de boquilla 0,8 mm) hasta dar el tubo de lámina (proporción de soplado 3,5) y se retiró después del aplanamiento.

20 **Ejemplo 2**

En este ejemplo se determinó la influencia del aditivo glicidilo sobre las propiedades mecánicas de láminas sopladas con diferente contenido de almidón.

25 Se prepararon distintos materiales poliméricos que contienen almidón a partir de copoliéster alifático-aromático (del 59,5 al 66,1% en peso), almidón de patata nativo (del 33,4 al 40% en peso) y copolímero que contiene grupos epóxido (0,5% en peso) de acuerdo con el Ejemplo 1. La proporción del almidón de patata nativo se varió a este respecto a costa del copoliéster aromático-alifático a entre el 33,4 al 40% en peso gradualmente (véanse las Figuras 1 y 2).

30 Como formulación comparativa se preparó material polimérico sin aditivo glicidilo a partir de copoliéster alifático-aromático (66,6% en peso) y almidón de patata nativo (33,4% en peso) de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

Después de la formación de compuestos de las distintas variantes de formulación se produjeron láminas sopladas a partir de los materiales poliméricos preparados y se determinaron sus propiedades mecánicas. Particularmente se determinaron la resistencia a la tracción (ZF), alargamiento a la rotura (RD), MFR (índice de fusión) y valores de caída de dardo (resistencia a la penetración) de las láminas.

35 La Figura 1 muestra las resistencias de la tracción y los alargamientos a la rotura de las láminas producidas con distintos contenidos de almidón.

40 En comparación con una lámina convencional producida a partir de la formulación comparativa sin aditivo glicidilo, la correspondiente lámina modificada con glicidilo presenta con el mismo contenido de almidón (33,4% en peso) una resistencia a la tracción considerablemente mayor. Esta diferencia, debido a los valores de tracción que generalmente disminuyen con una parte de almidón creciente, conduce a resistencias a la tracción comparables de láminas convencionales con almidón al 33,4% y láminas modificadas con glicidilo con almidón al 40%.

45 Suponiendo el mismo contenido de almidón, el valor para el alargamiento a la rotura de la lámina modificada con glicidilo no se diferencia del de la lámina convencional. Sin embargo, mediante el uso del aditivo glicidilo puede mantenerse incluso para una lámina con una parte de almidón del 40% el nivel del alargamiento a la rotura (= elasticidad) en más del 400%.

A este respecto se tiene que tener en cuenta que las láminas de material polimérico de la misma composición sin aditivo glicidilo con más del 34% de parte de almidón son extremadamente granuladas, frágiles y quebradizas, de tal forma que prácticamente no es posible una determinación de valores característicos mecánicos.

50 En la Figura 2 están representados los valores de MFR (índice de fusión) y de caída de dardo (resistencia a la penetración) de láminas modificadas con glicidilo con contenido creciente de almidón.

En la Figura 2 se ve que ambas curvas disminuyen sólo ligeramente con contenido creciente de almidón. Mientras que los valores de caída de dardo para la formulación convencional sin aditivo glicidilo y la formulación modificada se encuentran al mismo nivel, el aditivo glicidilo lleva a cabo una disminución del MFR a menos de la mitad del valor

convencional.

El nivel de MFR claramente disminuido en comparación con la lámina convencional sin aditivo glicidilo de las formulaciones tratadas con glicidilo se debe –sin vincularse a una determinada teoría– a la reticulación inducida por epóxido de las cadenas poliméricas. Por tanto, el MFR aparece como un parámetro adecuado para evaluar la reacción química de prolongadores de cadena/reticulantes correspondientes.

En la Figura 2 también son considerables los valores de caída de dardo estables a lo largo de todo el intervalo del enriquecimiento con almidón. Se confirma la observación ya realizada por aplicación de resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura (Figura 1) de que mediante la adición de aditivos glicidilo reactivos a la formulación básica se puede contrarrestar habitualmente de forma eficaz una fragilidad creciente del material con aumento de la parte de almidón.

Ejemplo 3

En este ejemplo se determinó la influencia de diferentes aditivos glicidilo sobre las propiedades mecánicas de láminas sopladas que contienen almidón.

El Ejemplo 2 se repitió con tres polímeros que contienen grupos epóxido (aditivos glicidilo) diferentes.

Se prepararon distintos materiales poliméricos que contienen almidón a partir de copoliéster alifático-aromático (del 59,5 al 66,1% en peso), almidón de patata nativo (del 33,4 al 40% en peso) y copolímero que contiene grupos epóxido (aditivo A, B o C, véase más adelante) (0,5% en peso) de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. La proporción del almidón de patata nativo se varió a este respecto a costa del copoliéster aromático-alifático a entre el 33,4 y el 40% en peso gradualmente (véase las Figuras 3 y 4).

Como formulación comparativa se preparó material polimérico sin aditivo glicidilo a partir de copoliéster alifático-aromático (66,6% en peso) y almidón de patata nativo (33,4% en peso) de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

Como aditivo A se usó un copolímero estadístico basado en estireno-metacrilato de metilo-metacrilato de glicidilo con un peso molecular M_w de aproximadamente 6800 y un peso equivalente de grupos epoxi de 285 g/mol.

Como aditivo B se usó un copolímero estadístico basado en etileno-acrilato de metilo-metacrilato de glicidilo con aproximadamente metacrilato al 24% en peso, etileno al 68% en peso y metacrilato de glicidilo al 8% en peso y un peso equivalente de grupos epoxi de 1775 g/mol.

Como aditivo C se usó un copolímero estadístico basado en etileno-metacrilato de glicidilo con aproximadamente etileno al 92% en peso y metacrilato de glicidilo al 8% en peso y un peso equivalente de grupos epoxi de 1775 g/mol.

Los aditivos glicidilo usados se diferencian particularmente en su contenido de unidades epoxi reactivas. La concentración referida a la masa de unidades epoxi es en el aditivo A mayor en el factor 6,23 que en los aditivos 2 y 3. De acuerdo con esto contienen, con la misma pesada, el aditivo B o el activo C menos de un sexto de grupos epóxido reactivos en comparación con el aditivo A.

Esta diferencia significativa se plasma de forma correspondientemente clara sobre las propiedades de formulaciones preparadas de forma comparable.

Las Figuras 3 y 4 muestran de forma ilustrativa el desarrollo dependiente del contenido de almidón de la resistencia a la tracción y MFR de materiales poliméricos que contienen almidón de acuerdo con el Ejemplo 2, mezclados con respectivamente el 0,5% de los aditivos A, B o C.

En la Figura 3 se ve que la resistencia a la tracción de las láminas con el aditivo A aumenta linealmente con contenido creciente de almidón, mientras que disminuye con los aditivos 2 y 3.

En la Figura 4 se ve que los valores de MFR que disminuyen de forma lineal ligeramente en su totalidad con una parte creciente de almidón para el material tratado con el aditivo A se encuentran en un nivel muy bajo. Sin embargo, una comparación de los materiales tratados con los aditivos 2 o 3 con una lámina convencional sin aditivo glicidilo no deja ver ninguna influencia significativa del aditivo glicidilo sobre el índice de fusión.

Los desarrollos de curvas representados en las Figuras 3 y 4 muestran que apenas se puede comprobar una influencia notable de los aditivos 2 y 3 sobre las propiedades mecánicas de las láminas con la concentración usada del 0,5% en peso. Del mismo modo se comprobó también en los aditivos B y C con la concentración usada una mejora de la compatibilidad de los constituyentes almidón y poliéster con respecto a la formulación comparativa sin aditivo glicidilo.

Ejemplo 4

En este ejemplo se determinó la influencia de diferentes concentraciones de polímero que contiene grupos epóxido (aditivo glicidilo) sobre las propiedades mecánicas de láminas sopladas con un contenido de almidón de hasta el 42% en peso.

5 En una instalación de producción (ZSK 70/7) se comprobó en primer lugar la eficacia de diferentes concentraciones de aditivo. Para esto se formaron combinados de materiales con tres concentraciones distintas de aditivos (aditivo glicidilo al 0,1% en peso, aditivo glicidilo al 0,5% en peso y una formulación comparativa (convencional) sin aditivo). Como polímero que contiene grupos epóxido se usó el aditivo A del Ejemplo 3.

10 Se prepararon distintos materiales poliméricos que contienen almidón a partir de copoliéster alifático-aromático (de 57,5 al 66,5% en peso), almidón de patata nativo (del 33,4 al 42% en peso) y polímero que contiene grupos epóxido (el 0,1 o el 0,5% en peso) de acuerdo con el Ejemplo 1. La proporción del almidón de patata nativo se varió a este respecto a costa del copoliéster aromático-alifático a entre el 33,4 y el 42% en peso gradualmente (véase las Figuras 5 y 6). Asimismo se varió la proporción del polímero que contiene grupos epóxido (aditivo A) a costa del copoliéster aromático-alifático.

15 Como formulación comparativa se preparó material polimérico sin aditivo glicidilo a partir de copoliéster alifático-aromático (66,6% en peso) y almidón de patata nativo (33,4% en peso) de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

20 La Figura 5 muestra el desarrollo del índice de fusión (MFR) de láminas sopladas producidas a partir de los materiales dependiendo del contenido de almidón y la concentración de aditivo. De los valores se puede observar que el índice de fusión (MFR) (es decir, la fluidez) se reduce con contenido creciente de almidón y concentración creciente de glicidilo en los materiales. En comparación con la formulación convencional (círculo), el valor de MFR de la formulación disminuye con almidón al 42% en peso y aditivo glicidilo al 0,5% en peso a menos de un quinto (triángulo), un signo de la amplia reticulación de los polímeros contenidos.

25 Sin vincularse a ninguna teoría en particular, este desarrollo puede explicarse con una reacción de reticulación del aditivo glicidilo con el poliéster o el almidón. La división en dos partes brusca de MFR con almidón al 40% en peso en la transición de la curva continua a la discontinua muestra que el valor de MFR descendente no puede deberse solamente a un aumento de la parte de almidón (tal como es el caso en el caso de la curva continua entre el 33 y el 40% en peso), sino probablemente también a una reacción aumentada del aditivo glicidilo usado de modo más concentrado.

30 En la Figura 6 está representado el desarrollo de la resistencia a la tracción (ZF), alargamiento a la rotura (RD) y caída de dardo (DD) para láminas con diferentes contenidos de almidón y aditivo glicidilo. Mientras que ZF y RD disminuyen con contenido creciente de almidón, el valor de DD permanece a nivel constante.

35 En la Figura 6 se puede ver que el alargamiento a la rotura que disminuye de forma lineal con una parte creciente de almidón no se ve influido de forma notable por la adición de aditivo glicidilo. Incluso con una parte de aditivo al 0,5% en peso (curva continua), el valor continua descendiendo después de sobrepasar el almidón al 40% en peso. La resistencia a la penetración (valor de DD) se mantiene en un nivel constante a lo largo de todo el intervalo examinado.

40 Sin vincularse a ninguna teoría en particular, se supone que el efecto de un valor de DD que disminuye habitualmente con una parte creciente de almidón (es decir, la lámina se hace más frágil) se compensa mediante la reticulación del polímero con el aditivo glicidilo. La unión de cadenas más extensa con un contenido mayor de aditivo glicidilo se puede comprobar mediante una resistencia a la tracción significativamente mayor con la misma parte de almidón (transición brusca de la curva de rayas y puntos con almidón al 40% en peso).

Ejemplo 5

En este ejemplo se compararon los aditivos glicidilo 1 y 2 del Ejemplo 3 con partes de glicidilo equivalentes.

45 En primer lugar se preparó un material polimérico que contiene almidón a partir de copoliéster alifático-aromático (59,9% en peso), almidón de patata nativo (40% en peso) y *aditivo A* del Ejemplo 3 (0,1% en peso) de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

50 A continuación se preparó un material polimérico que contiene almidón a partir de copoliéster alifático-aromático (59,4% en peso), almidón de patata nativo (40% en peso) y *aditivo B* del Ejemplo 3 (0,6% en peso) de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

Los dos materiales preparados de este modo o las láminas sopladas producidas a partir de los mismos se compararon entre sí. La Figura 7 muestra los resultados:

La Figura 7 muestra que los aditivos 1 y 2 conducen con partes de glicidilo equivalentes en cuanto a la cantidad (*aditivo A* al 0,1% en peso frente a *aditivo B* al 0,6% en peso) a propiedades comparables de material del material

polimérico. Únicamente el valor para el alargamiento a la rotura (RD) es claramente mayor en la lámina que contiene aditivo B.

Como resultado se puede comprobar lo siguiente mediante los ensayos realizados:

5 Las propiedades de material de materiales poliméricos que contienen almidón genéricos se pueden modificar significativamente mediante la adición de aditivos que contienen glicidilo. Mientras que los materiales poliméricos que contienen almidón convencionales sin aditivo glicidilo presentan por encima de aproximadamente el 34% en peso propiedades mecánicas insuficientes, incluso un contenido del 0,1% de aditivo glicidilo posibilita la preparación de un material polimérico con un contenido de almidón del 40% en peso con propiedades mecánicas al mismo tiempo excelentes.

10 Mientras que el aumento de la parte de almidón de forma forzosa va a costa de la elasticidad del material modificado con glicidilo, la resistencia a la penetración del material modificado con glicidilo no se ve influida por un aumento de la parte de almidón.

15 Sin vincularse a ninguna teoría en particular, se supone que el aditivo glicidilo actúa como compatibilizador entre los polímeros por lo demás incompatibles almidón y poliéster. La eficacia de la reticulación del polímero se manifiesta en valores aumentados de resistencia a la tracción con un índice de fusión (MFR) al mismo tiempo bajo.

La invención se ha explicado anteriormente de forma ilustrativa mediante ejemplos de realización. A este respecto se entiende que la invención no está limitada a los ejemplos de realización descritos. Más bien resultan para el experto en el marco de la invención diversas posibilidades de cambio y modificación y el alcance protector de la invención se fija particularmente mediante las siguientes reivindicaciones.

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un material polimérico que contiene almidón, **caracterizado por**:
- (a) preparación de una mezcla que contiene al menos
- 5
- del 1 al 75% en peso de, almidón y/o derivado de almidón
 - del 10 al 85% en peso de poliéster
 - del 0,01 al 7% en peso de un polímero que contiene grupos epóxido;
- (b) homogeneización de la mezcla con suministro de energía térmica y/o mecánica;
- (c) ajuste del contenido de agua de la mezcla a menos del 1,5% en peso con respecto a la composición total de la mezcla.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la mezcla contiene del 5 al 75% en peso, particularmente del 10 al 75% en peso, preferentemente del 15 al 70% en peso, más preferentemente del 25 al 55% en peso, lo más preferentemente del 34 al 51% en peso de almidón y/o derivado de almidón.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la mezcla contiene del 20 al 85% en peso, particularmente del 30 al 80% en peso, más preferentemente del 40 al 80% en peso de poliéster.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la mezcla contiene polímero que contiene grupos epóxido del 0,01 al 5% en peso, particularmente del 0,05 al 3% en peso, más preferentemente del 0,1 al 2% en peso.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el material polimérico se puede degradar biológicamente de acuerdo con EN 13432.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el poliéster se selecciona entre el grupo constituido por copoliéster alifático-aromático, poliéster alifático, poliéster aromático, PHA, PLA, PHB y PHBV.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el poliéster presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) menor de 0 °C, particularmente menor de -4 °C, más preferentemente menor de -10 °C, aún más preferentemente menor de -20 °C y lo más preferentemente menor de -30 °C.
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** como poliéster alifático-aromático se usa un copoliéster, particularmente un copoliéster estadístico basado en al menos ácido adípico.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** como poliéster alifático-aromático se usa un copoliéster, particularmente un copoliéster estadístico basado en 1,4-butanodiol, ácido adípico y ácido tereftálico o derivado de ácido tereftálico (por ejemplo, tereftalato de dimetilo DMT).
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** el poliéster presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) de -25 a -40 °C, particularmente de -30 a -35 °C y/o un intervalo de fusión de 100 a 120 °C, particularmente de 105 a 115 °C.
- 35 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el poliéster es un poliéster alifático seleccionado entre el grupo constituido por polihidroxicaprolactona, copolímero de polihidroxicaprolactona-hidroxicaprolactona y policaprolactona.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el poliéster es un poliéster alifático basado en succinato, seleccionándose el poliéster particularmente entre el grupo constituido por poli(succinato de butileno) (PBS), poli(succinato adipato de butileno) (PBSA) y poli(succinato de etileno) (PES).
- 40 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el poliéster se puede degradar biológicamente de acuerdo con EN 13432.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el polímero que contiene grupos epóxido es un copolímero.
- 45 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el polímero que contiene grupos epóxido es un polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo.
16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado porque** el polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo es un copolímero de (a) estireno y/o etileno y/o metacrilato de metilo y/o acrilato de metilo y (b) (met)acrilato de glicidilo.
- 50

17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15 o 16, **caracterizado porque** el polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo es un copolímero que contiene grupos epóxido basado en estireno, etileno, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico.
- 5 18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 a 17, **caracterizado porque** el polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo es un copolímero que se selecciona entre el grupo constituido por estireno-metacrilato de metilo-metacrilato de glicidilo, etileno-acrilato de metilo-metacrilato de glicidilo y etileno-metacrilato de glicidilo.
- 10 19. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 a 18, **caracterizado porque** el polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo contiene (met)acrilato de glicidilo en una cantidad del 1 al 60% en peso, particularmente del 5 al 55% en peso, más preferentemente del 45 al 52% en peso con respecto a la composición total del polímero que contiene (met)acrilato de glicidilo.
20. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el polímero que contiene grupos epóxido presenta un peso molecular (M_w) de 1.000 a 25.000, particularmente de 3.000 a 10.000.
- 15 21. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la homogeneización de la mezcla se realiza mediante dispersión, agitación, amasado y/o extrusión.
22. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21, **caracterizado porque** la homogeneización de la mezcla se realiza mediante extrusión.
23. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la homogeneización de la mezcla se realiza mediante acción de fuerzas de cizalla sobre la mezcla.
- 20 24. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la mezcla se calienta durante la homogeneización o extrusión a una temperatura de 90 a 250 °C, particularmente de 130 a 220 °C.
25. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el contenido de agua de la mezcla se ajusta en menos del 1% en peso con respecto a la composición total.
- 25 26. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el contenido de agua de la mezcla se ajusta durante la homogeneización.
27. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el contenido de agua de la mezcla se ajusta mediante desgasificación de la mezcla, particularmente mediante desgasificación de la masa fundida.
- 30 28. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el contenido de agua de la mezcla se ajusta mediante secado de la mezcla durante la homogeneización o extrusión.
29. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** una lámina producida a partir del material polimérico presenta una resistencia a la tracción de acuerdo con DIN 53455 de 5 a 60 N/mm², particularmente de 10 a 40 N/mm².
- 35 30. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** una lámina producida a partir del material polimérico presenta un alargamiento a la rotura de acuerdo con DIN 53455 del 100 al 1000%, particularmente del 200 al 800%.
31. Material polimérico que se puede procesar de forma termoplástica que contiene almidón, **caracterizado porque**
- 40 (a) el material polimérico contiene menos del 3% en peso de agua con respecto a la composición total,
 (b) la parte de almidón del material polimérico asciende al menos al 34% en peso,
 (c) el material polimérico contiene un poliéster, estando seleccionado el poliéster entre el grupo constituido por copoliéster alifático-aromático, poliéster alifático, poliéster aromático, PHA, PLA, PHB y PHBV y
 (d) el material polimérico contiene un copolímero que contiene grupos epóxido con un peso molecular (M_w) de 1.000 a 25.000.
- 45 32. Material polimérico de acuerdo con la reivindicación 31, **caracterizado porque** el material polimérico contiene menos del 7% en peso, particularmente menos del 5% en peso, preferentemente menos del 3% en peso con respecto a la composición total, de glicerina, sorbitol y/o mezclas de los mismos.
- 50 33. Material polimérico de acuerdo con la reivindicación 31 o 32, **caracterizado porque** la parte de almidón del material polimérico asciende al menos al 35% en peso, particularmente al menos al 36% en peso, preferentemente al menos al 37% en peso, más preferentemente al menos al 38% en peso y lo más preferentemente al menos al 39% en peso.

34. Material polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones 31 a 33, **caracterizado porque** una lámina producida a partir del material polimérico presenta un alargamiento a la rotura de acuerdo con DIN 53455 de al menos el 300% y/o un valor de caída de dardo de acuerdo con ASTM D-1709 de al menos 10 g/μm.
- 5 35. Material polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones 31 a 34, **caracterizado porque** el material polimérico contiene el poliéster en una cantidad menor del 70% en peso, particularmente menor del 65% en peso, más preferentemente menor del 60% en peso, lo más preferentemente menor del 55% en peso.
36. Material polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones 31 a 35, **caracterizado porque** el poliéster es un poliéster de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 13.
- 10 37. Uso de un material polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes para la producción de piezas de moldeo, láminas o fibras.
38. Piezas de moldeo, láminas o fibras que contienen un material polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones 31 a 36.

Influencia de la parte de almidón sobre la resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura
 (Contenido de aditivo glicidilo respectivamente el 0,5% en peso)

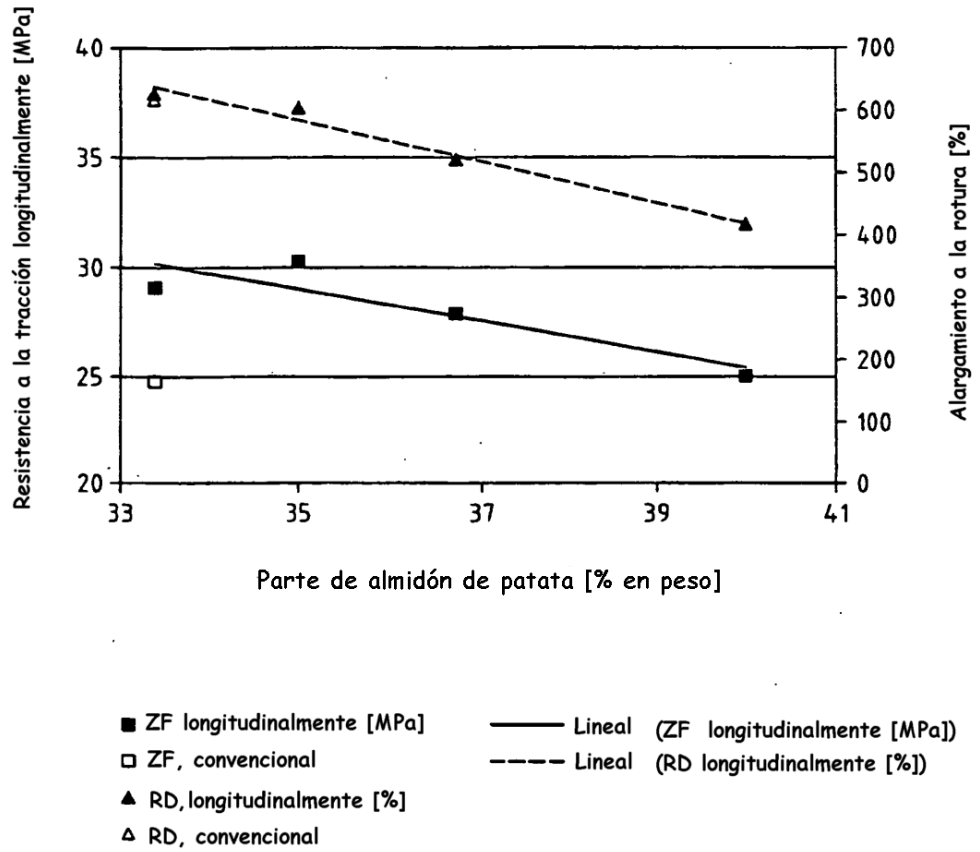


Fig.1

Influencia de la parte de almidón sobre MFR y caída de dardo
 (Contenido de aditivo glicidilo respectivamente el 0,5% en peso)

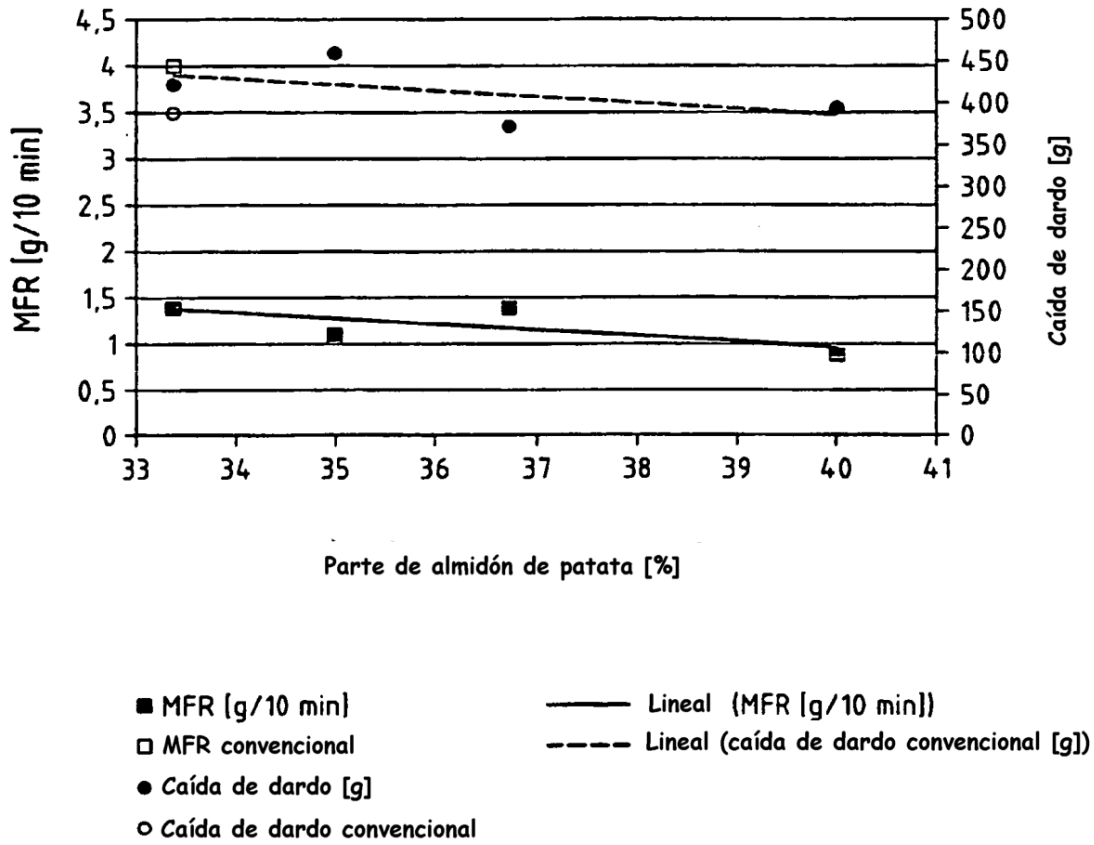


Fig.2

Influencia de diferentes aditivos glicidilo sobre la resistencia a la tracción
 (Contenido de aditivo glicidilo respectivamente el 0,5% en peso)

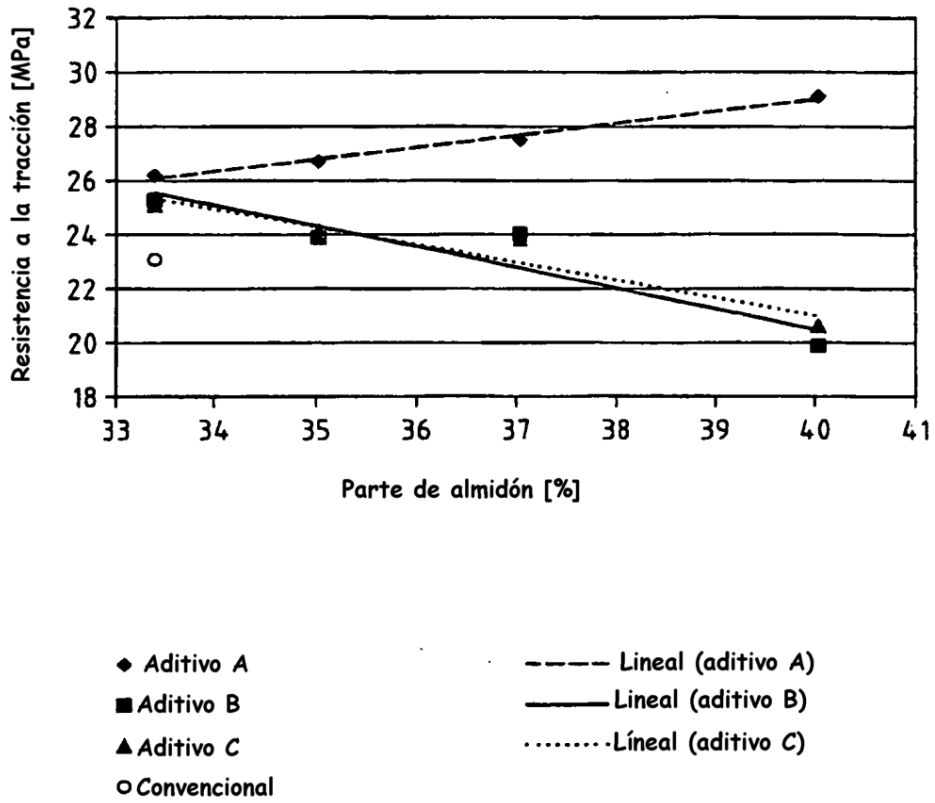


Fig.3

Influencia de diferentes aditivos glicidilo sobre el desarrollo de MFR

(Contenido de aditivo glicidilo respectivamente el 0,5% en peso)

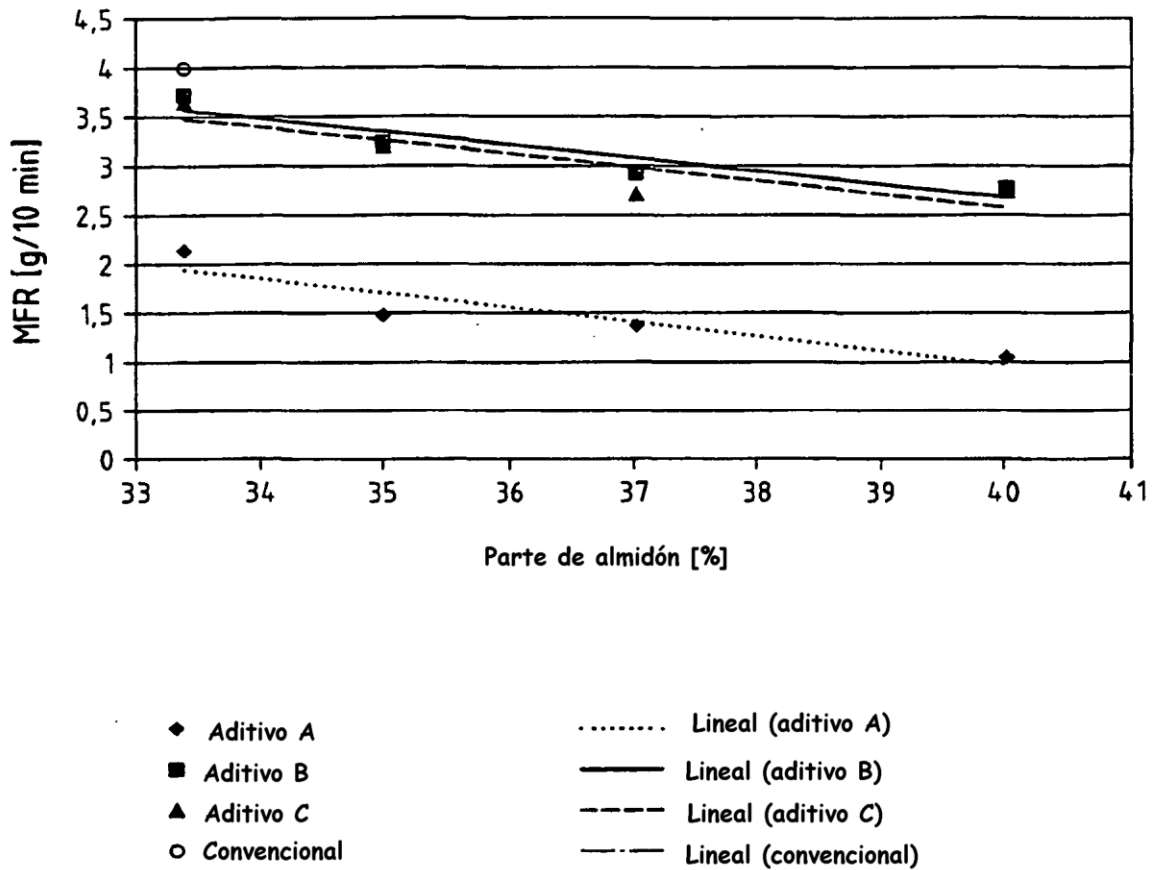


Fig.4

Influencia de diferentes proporciones de aditivos glicidilo sobre el desarrollo de MFR

(190 °C, 5 kg)

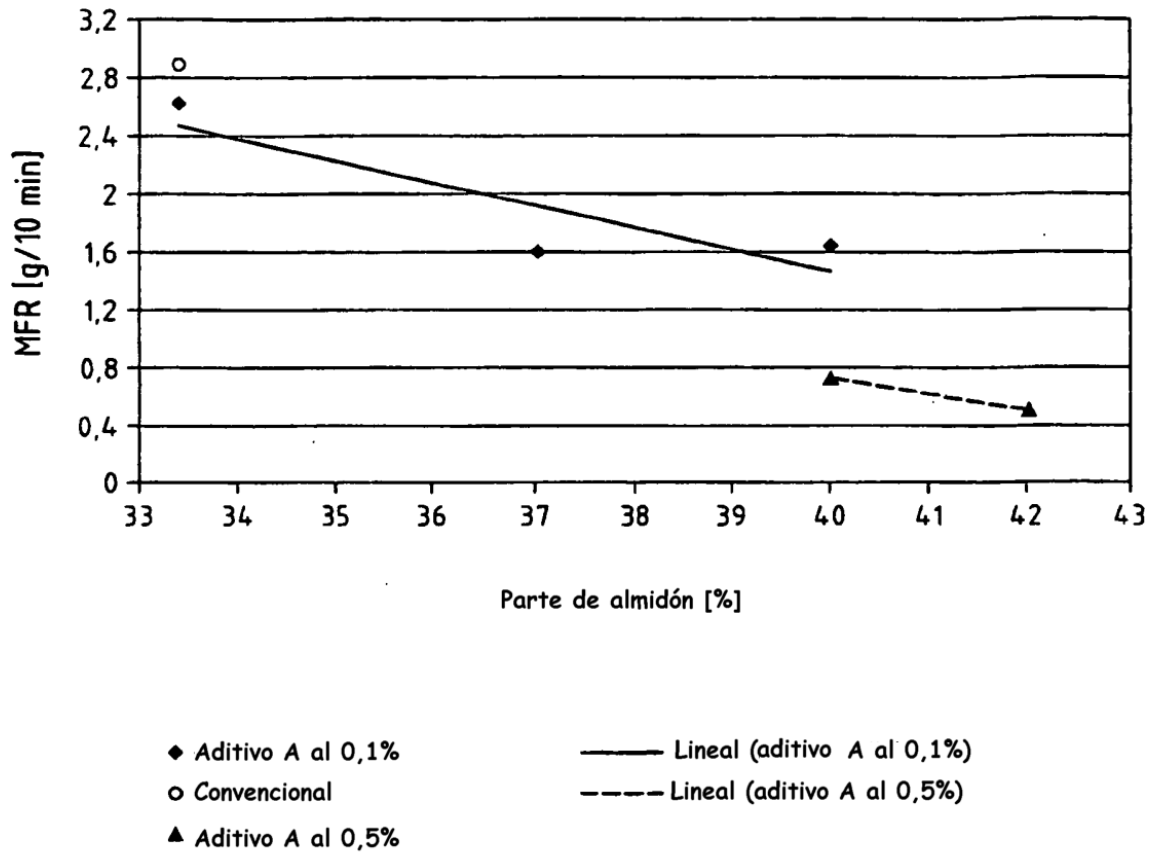


Fig.5

Influencia de diferentes proporciones de aditivos glicidilo sobre el alargamiento a la rotura y resistencia

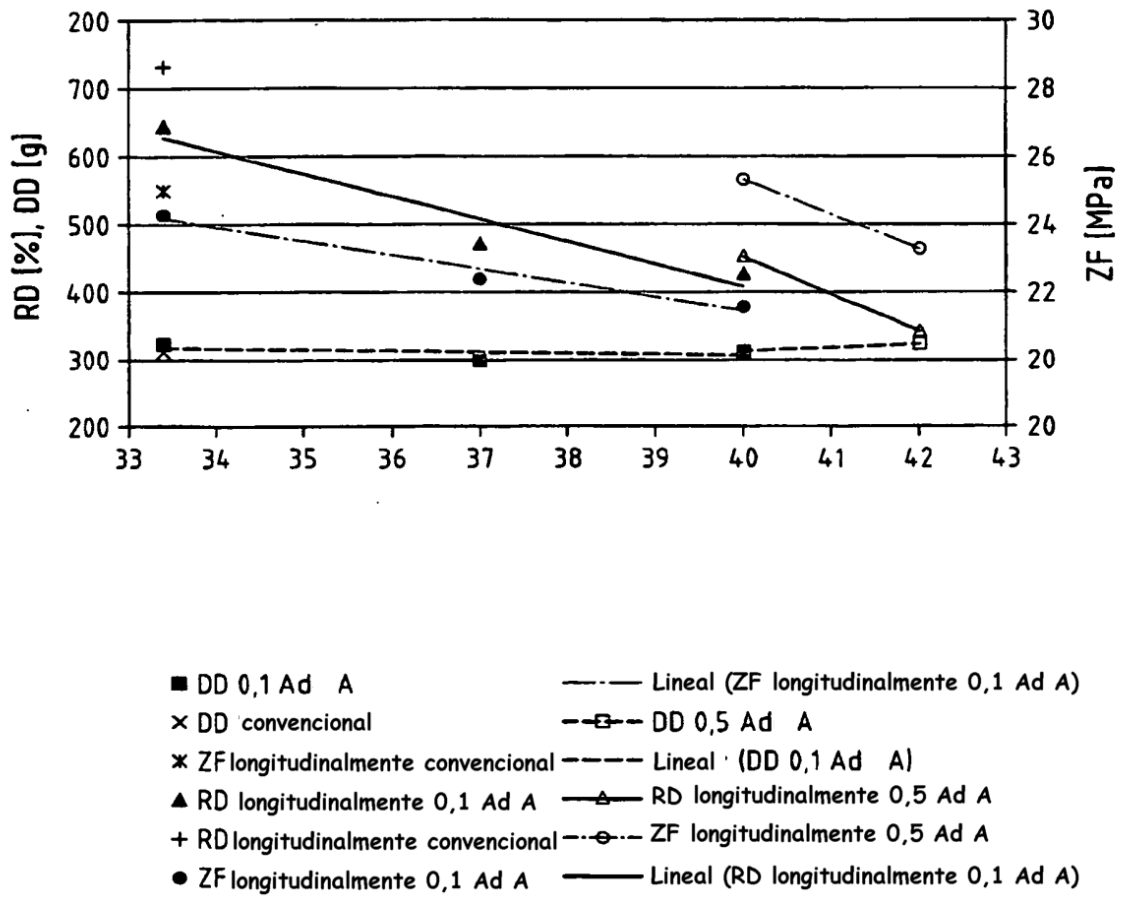


Fig.6

Comparación de diferentes aditivos glicidilo con partes equivalentes de glicidilo

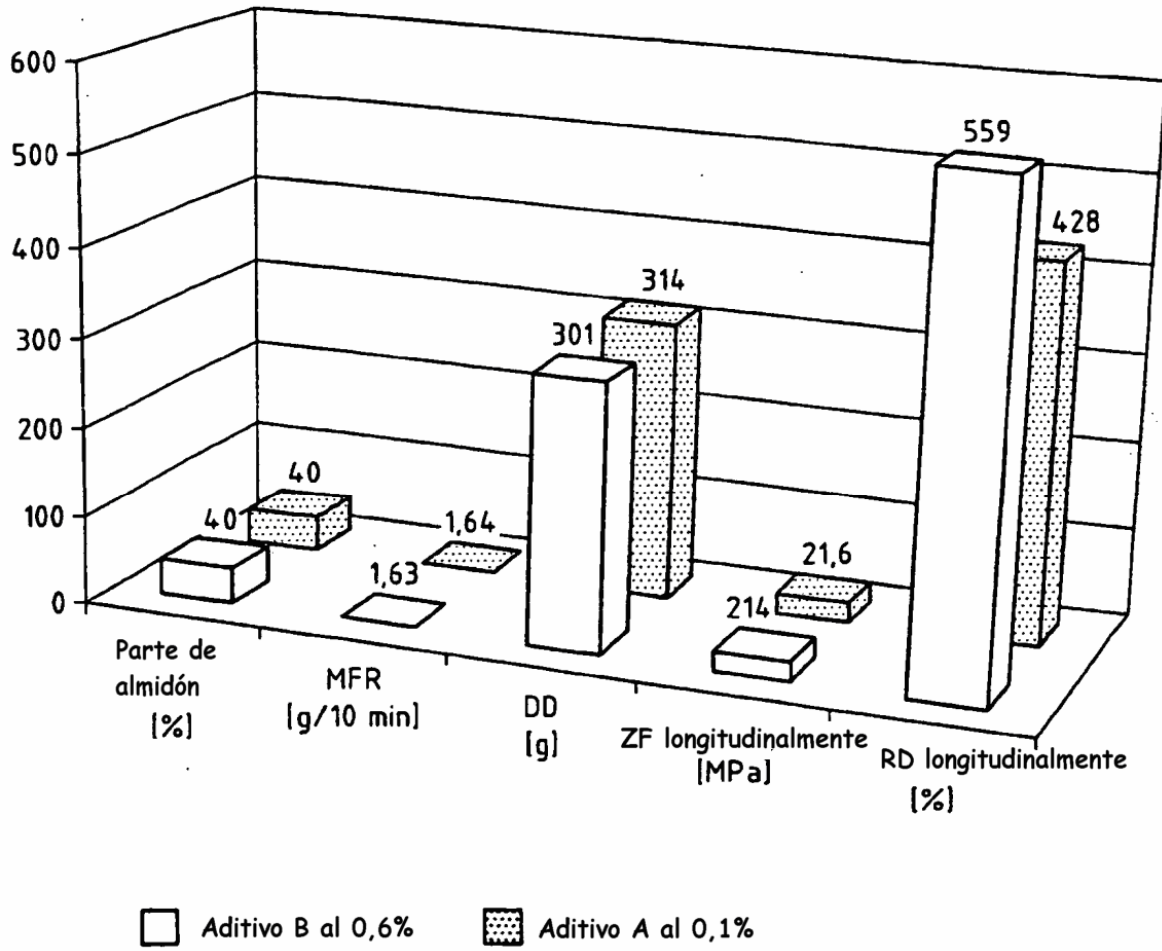


Fig.7